This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- CÓLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

		·			
			ž,		
â.					
			1		
	· .				
	A.				
				÷	
		£			

Cement dispersant.

Patent Number: FEP0291590, B1

Publication date: 1988-11-23

Inventor(s): ITO HIROSHI; HIRATA TSUYOSHI; TAHARA HIDEYUKI; KOBAYASHI HIROYA;

TSUBAKIMOTO TSUNEO

Applicant(s): NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)

Requested

Patent: JP62119147

Application

Number: EP19870304425 19870519

Priority Number

(s): JP19850257735 19851119

IPC Classification: B01F17/00; C04B24/16

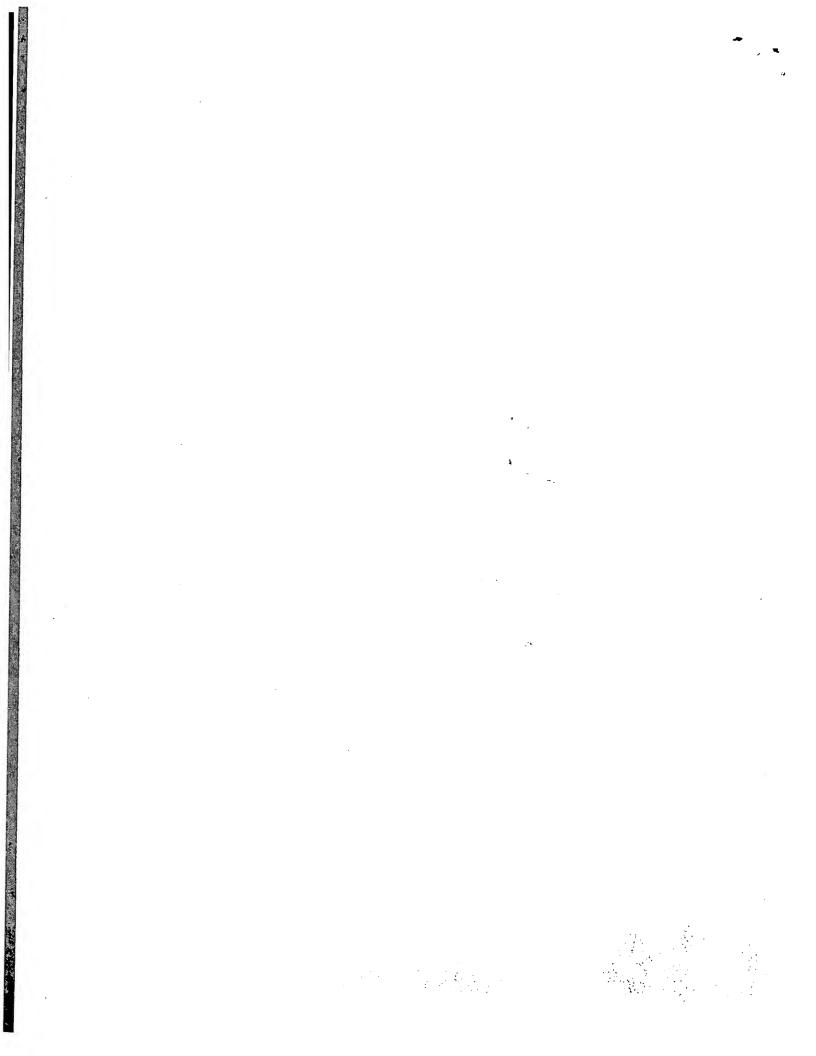
EC Classification: <u>B01F17/00M</u>, <u>C04B24/16P2</u> Equivalents: JP1589261C, JP2011542B

Cited Documents: <u>EP0095695</u>; <u>DE3123732</u>; <u>EP0190353</u>; <u>US3312671</u>; <u>JP62119147</u>

Abstract -

A cement dispersant having as a main component thereof at least one polymer selected from the group consisting of polymers obtained from (A) 0.1 to 100 mol% of a sulfonic acid type monomer represented by the formula I: wherein R stands for hydrogen atom or methyl group, X stands for hydrogen atom, a monovalent metallic atom, a divalent metallic atom, ammonium group, or an organic amine group, A and B independently stand for an alkylene group of 2 to 4 carbon atoms, m stands for 0 or an integer of the value of 1 to 100, and the alkylene oxide group of 2 to 4 carbon atoms in the portion, (AO)m may be bound in any desired sequence, and (B) 99.9 to 0 mol% of other monomer copolymerizable with said sulfonic acid type monomer, and polymers obtained by neutralizing said polymers with an alkaline substance.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



① 特許出願公開

⑫公開特許公報(A) 昭62-119147

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和62年(1987)5月30日

C 04 B 24/26

D - 7059 - 4GZ-7059-4G

C 07 C 143/11 // C 08 F 220/38

MMU

7188-4H 8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

49発明の名称

セメント分散剤

20特 昭60-257735 頭

23出 頤 昭60(1985)11月19日

⑦発 明 者 恒

费中市新千里北町2丁目10番4号

者 勿発 明

秀 行 大阪市東淀川区南江口3丁目1番49号

明 者 枚 ⑫発

健 宏

也

男

堺市東浅香山町 4 丁65号 花田社宅11棟60

明 者 伊 藤 ⑦発 벻

椿

本

H

田,原

尼崎市塚口本町6丁目10番21号

林 明 者 個発 小

箕面市箕面6丁目10番35号

日本触媒化学工業株式 顖

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

会社

砂代 理 人

①出

剛 山口

Ш 細

1. 発明の名称

セメント分散剤

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

$$\begin{array}{c} R \\ I \\ C H 2 = C \\ I \\ C O 2 - (A O) + (B) + S O 3 X \end{array}$$

(但し、式中Rは水漿またはメチル壁を表わし、 Х は 水 素 , 一 価 金 瓜 . 二 価 金 屁 . ア ン モ ニ ウ ム 拯 または有機アミン基を表わし、AおよびBはそれ ぞれ独立に炭素数2~4のアルキレン基を表わし、 aは0または1~50の整数である。)で示され る単層体(イ)

および必要により共重合可能な他の単風体(ロ) を用いて導かれた重合体(A)および/または該 **組合体(A)を更にアルカリ性物質で中和して**将 られた重合体(B)を主成分とするセメント分散 削。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はセメント分散剤に関するものである。 より詳しくは、モルタルエ事やコンクリートエ事 においてその作衆性の改善、強度や耐久性の向上、 ひびわれ性の減少あるいはその他の物性の向上を 目的として使用されるセメント分散剤に関するも のである。

「従来の技術」

従来、セメント分散剤としてはリグニンスルホ ン酸塩、グルコン酸やグルコヘプトン酸等の塩、 ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩、ボ リ サッカライド / 塩 化 カルシウム / トリエタノー ルアミン配合相成物などが利用されている。リグ ニンスルホン酸塩は亚硫酸パルプ製造工程より得 られるものであるが、その波水効果にバラツキが あり、また、空気混入日の均大によりモルタルや コンクリートなどの物性に悪影響を与えることが ある等の欠点がある。グルコン酸やグルコヘプト ン脱等の塩は、高い流動性を確保するために添加 番を多くすると若しい硬化遅延性及び硬化不良を 示し、利用上の大きななっている。ポッカライド系のセメント分散剤としてはデンス 加水分解物があるが、これ単独使用では硬化と 性が大きいため、通常塩化カルシウムや水溶性ア ミンと併用されている。しかし塩化カルシウムは 鉄筋の防縮上有害である。

ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩系のセメント分散剤は、減水効果にすぐれ、大きな硬化遅延性を示すことなく高い流動性を確保できる為に、コンクリートニ次製品製造用高性能減水剤として、またレディミクストコンクリートの流動化剤として広く使用されている。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、ナフタレンスルホン酸・ホルマリン縮合物塩系のセメント分散剤は、減水効果の持続時間が短く、分散剤を添加して20~30分徴にはコンクリートの流動性(スランプ)が大幅に小さくなり、いわゆるスランプロスが著しいという欠点があった。従って、例えばモルタルやコ

[関節点を解決するための手段および作用] 本発明は一般式

本発明で用いられる単晶体 (イ) は、前記一般 式で示されるスルホン酸系単晶体である。単量体 (イ)の例としては、2 - スルホエチル (メタ) ンいトをン型型なける場合のは、、いちをは、、、いちのでは、、いちのでは、いものでは、いはいいは、いものでは、いものでは、いはいは、いものでは、いはいは、いはいは、いはいはいは、いはいは、いはいはいは、いはいはいは、いはいはいはいはいはいはいはいはいはいはいはいは

本発明者は、このような現状に鑑み鋭意検討した。はたがって本発明は大きな硬化遅延性を示すことなく高い流動性を促化をない流動性を関した作業性を確保することができるスランプロス防止性能に優れたセメント分散剤を提供するものである。

アクリレート、2 - スルホプロピル(メタ)アク リレート: 3 - スルホプロピル(メタ)アクリレ ート、1-スルホアロハン-2-イル(メタ)ア クリレート. 2-スルホプチル(メタ)アクリレ -ド, 3-スルホプチル(メタ)アクリレート, 4-スルホプチル(メタ)アクリレート、1-ス ルホプタン-2-イル(メタ)アクリレート。1 - スルホフタン-3 - (メタ) アクリレート, 2 - スルホプタン - 3 - イル(メタ)アクリレート, 2 - メチル - 2 - スルホプロピル(メタ)アクリ レート、2-メチル-3-スルホプロピル(メタ) アクリレート、1、1-ジメチル-2-スルホエ チル (メタ) アクリレート等のスルホアルキル (メタ) アクリレート類及びその一価金属塩,二 価金属塩。アンモニウム塩もしくは有機アミン塩: スルホエトキシポリエチレングリコールモノ(メ タ) アクリレート. スルホプロポキシポリエチレ ングリコールモノ(メタ)アクリレート. スルホ プトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) ア クリレート, スルホエトキシボリアロビレングリ

特開町62-119147(3)

コールモノ(メタ) アクリレート・スルホブロボ キシボリプロピレングリコールモノ(メタ) アクリレート・スルホブトーシボリブロピレンクリコールモノ(メタ) アクリコールモノ (メタ) アクリコールモノ (メタ) コールモノ (スターングリコール できる。

トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n - ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素:酢酸エチル;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物等が挙げられる。

原料単出体及び得られる重合体・(A)の溶解性 並びに該強合体 (A)の使用時の便からは、水及 び炭素数 1~4の低級アルコールよりなる群から 選ばれた少なくとも 1 極を用いることが好ましい。 炭素数 1~4の低級アルコールの中でもメチルア ルコール、エチルアルコール、イソプロピルアル コールが特に有効である。

水媒体中で重合を行う時は、更合同始剤としてアンモニウム又はアルカリ金鳳の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際亜硫酸水素ナトリウム等の促進剤を併用することもできる。又、低級アルコール・芳香族炭化水素・脂肪族炭化水素・酢酸エチルあるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ペンゾイルパーオキシド・ウメンハイドロバーオキシド等のハーオキシド:クメンハイドロバーオキシド

酸ピニル、酢酸プロペニル等の酢酸アルケニルエステル:スチレン、Dーメチルスチレン、スチレンスルホン酸等の芳香族ピニル:塩化ピニルマを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

甲 風体 (ロ) は 符られる 超合体 (A) 又は 組合体 (B) が 水溶性 となる 範囲の 囲を用いる ことができる。 単 畳体 (ロ) の中でも、 不飽 和 カルボン酸類 並びにその 塩類を 選択して 単 畳体 (イ) に 供用することにより、 セメント分 做 性能により 優れた 低合体 (A) および / または 垂合体 (B) が 得られる 傾向にある。

重合体(A)を製造するには、近合同始剤を用いて前記単量体成分を重合させればよい。重合は溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行うことができる。

溶媒中での複合は回分式でも連抜式でも行うことができ、その際使用される溶媒ととては、水:メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール:ペンゼン、

イドロバーオキシド・アンプチロニング (リカーオキシド・アング (リカー) がいまって、 (リカー) がいる。 (リカー) はいる。 (リカー

現状盤合は、銀合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド等のハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド:アゾピスイソプチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等を用い、50~150℃の濃度範囲内で行われる。

このようにして得られた重合体 (A) は、そのままでもセメント分散剤の主成分として川いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して得られる混合体 (B) をセメント分散剤の主成分として用いてもよい。このようなアルカリ性

物質としては、一価金瓜及び二価金瓜の水酸化物, 塩化物及び炭酸塩; アンモニア, 有機アミン等が 好ましいものとして挙げられる。

また重合体 (A) の分子 Qは広い 範囲のものが 使用できるが、1000~ 100,000の 範囲内のものが 好ましい。

重合体(A)および/または単合体(B)は、これらそれでれの単独又は混合物をそのままた、シート分散剤として使用することができる。また、重合体(A)および/または重合体(B)を主成分とし他の公知のセメント混和剤と組み合せて、例えば従来のセメント分散剤・空気剤・で化は、例えば従来のセメント分散剤・変質剤・硬化に進剤等を挙げることができる。

本発明のセメント分散剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬性セメント、あるいは石膏等のセメント以外の水硬材料等に用いることができる。

本発明のセメント分散剤の使用方法としては、

の母子が数な合体中のの数数サイトを表面に対するのが数な子に対するのが数性によったのがある。これを対したのがある。これを対したのがある。これを対したのがある。これを対したのがある。これを対しているのがある。これを対しているのがある。これを対しているのがある。これを対しているのがある。

しかしながら、このような理由により、本発明 のセメント分散剤が何ら制限を受けるものではない。

[発明の効果]

本発明のセメント分散剤は、セメント組成物に大きな硬化遅延性をもたらすことなく、高い流動性を発揮し、かつ優れたスランプロス防止性能を有しており、モルタルエ事やコンクリートエ事において、作業性に若しい改善をもたらすものであ

例えば練り混ぜ水に溶解したのちセメント組成物 調製時に練り混ぜ水と同時に添加する方法、ある いは既に練り上がったセメント組成物に添加する 方法等のいずれの方法も採用できる。

また、単盤体(ロ)の中でもカルボン酸基含有 単位体を選択して共重合し、重合体(A)および /または重合体(B)中にカルボン酸基を導入す ることにより、セメント分散性能により良い結果 が得られる傾向にあるが、これは、カルボン酸基

る。 したがって、本発明のセメント分散剤は、コンクリートニ次製品製造用高性能減水剤として、またレディミクストコンクリートの流動化剤として有効に使用できるものである。

[実施例]

次に木発明のセメント分散剤について参考例及び実施例を挙げて更に詳細に説明するが、もちろん本発明はこれだけに限定されるものではない。 尚、例中特にことわりのない限り%は重量%を、 また部は重量部を表わすものとする。 参考例 1

温度計、脱拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および速流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 3 7. 2 都を仕込み、機拌下に反応容器内を窒素 置換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。

次いで、2 - スルホエチルメタクリレートナトリウム塩5部、アクリル酸ナトリウム15部 部 で 水 3 0 部 か ら なる 単 員 体 混合 溶液 と 5 % 過 酸 酸 アンモニウム 水 溶液 8 . 5 部 との それぞれを 2 時間で 窓 加 し、 添 加 終 了 後 さ ら に 5 % 過 硫 酸 アンモ

ニウム水溶液 4 . 3 部を 1 時間で添加した。添加完了後引き続き 9 5 ℃の温度に 1 時間保持し、重合反応を完了させ、平均分子量が 5000の共型合体(1) の 2 0 %水溶液を得た。

この共伍合体(1)の20%水溶液の pH および 粘度を第1表に示した。

參考例 2

温度計、撹拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および退流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 3 9 . 3 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素 環換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。

次いで、2-スルホエチルメタクリレートナトリウム塩10部、アクリル酸ナトリウム10部級アンモニウム水溶被7.1部とのそれぞれを2時間で添加し、添加終了後さらに5%過した。2時二ウム水溶液3.6部を1時間で添加した。 で加完了後引き続き95℃の湿度に1時間保持退か、金合反応を完了させ、平均分子量が4500の共進合体(2)の20%水溶液を得た。この共重合体(2)

過度計、提择機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および退流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 4 2 . 8部を仕込み、機拌下に反応容器内を窓路 置換し、器器雰囲気下で95℃まで加熱した。次いで、3-スルホブロポキシポリエチレングリコ の20%水溶液の pHおよび粘度を第1 表に示した

参考图3

温度計、規拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および湿流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 4 1 . 4 部を仕込み、機拌下に反応容器内を窒素 温換し、窒素雰囲気下で9 5 ℃まで加熱した。

次いで、2ースルホエチルメタクリレートナトリウム場15部、アクリル酸ナトリウム5部および水30部からなる単低体混合溶液と5%過級酸アンモニウム水溶液5.7部とのそれぞれを2時間で添加し、添加酸ア後さらに5%過級酸アンモニウム水溶液2.9部を1時間で添加した。添加完了後引き続き95℃の温度に1時間保持し、進合反応を完了させ、平均分子酸が3500の共通合体(3)の20%水溶液のpHおよび粘度を第1表に示した。参考例4

温度計、良拌機、滴下ロート、N2 ガス導入管 および選流冷別器を備えたガラス製反応容器に水

经考例 6

温度計、脱拌機、液下ロート、N2 ガス導入に および退席冷却器を備えたガラス製反応容器内を 電換し、窒素雰囲気下で95℃まで加熱した。 いで、3-スルホプロボキシボリエチレングリコールモノメタクリレートのナトリウム塩(エチ・レンオキシドの平均付加モル数2個)20部および 水30部からなる単面体溶液と5%過硫酸アンモ ニウム水溶液 2 . 9 部とのそれぞれを 2 以間で添加し、添加終了後さらに 5 % 過硫酸アンモニウム水溶液 1 . 5 部を 1 時間で添加した。 添加完了 後引き続き 9 5 ℃の温度に 1 時間保持し、 重合反応を完了させ、平均分子置が 4500の重合体 (6) の 2 0 % 水溶液を得た。この重合体 (6) の 2 0 % 水溶液の pHおよび粘度を第 1 表に示した。

第 1 表

ſ	谷 考	[74]	(共) 瓜合体		20%水溶液(注1)		
١	步巧		(34/1116	ן יייני	рН	粘度 (cps)	
İ	参考例	1	共重合体	(1)	7.3	9.9	
I	4	2	,,,	(2)	7.2	8.8	
1	#	3	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	(3)	7.1	8.1	
1	n	4	,,	(4)	7.5	7.2	
١	n	5	н	(5)	7.2	9.0	
1	v	6	盾合体	(6)	7.1	8.5	

(注1) pHおよび粘度は25℃にて測定した。 なお、粘度の測定は精機工業研究所製B型粘度計を用い、 60r.p.m.にて行った。

空気団を研定した。

糠り上り後、可傾式ミキサーの回転数を3 r.p.a. に下げて、引き続き棘り混ぜを行い、60分後のスランプおよび空気器を測定して、それらの経時変化をみた。

また、将られた流動化コンクリートの圧縮強度 および凝結時間も測定した。これらの測定結果を 第2表に示した。

なお、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結 時間の測定方法や圧縮強度供試体の探取方法は、 すべて日本工業規格(JIS A6204)に準 関して行った。

実施例2~6

実施例 1

セメントとして普通ポルトランドセメント(住 友セメント附製)、細骨材として定川産川砂(比 重2.51、粗粒率[F.M.]2.78)、相 掛材として高槻産砕石(比照2.68、粗粒率 [F.M.]6.73) およびセメント分版剤と して参考例1で得た共通合体(1)を用い、単位セ (水/セメント比53%)、単位制骨材置807 kg/m³、単位相骨材置972kg/m³(細骨材 取47%) およびセメント分散削添加量0.25 % (対セメント) の配合で、練り混ぜ畳が301 となるようにそれぞれの材料を計録し、可傾式ミ キサーに全材料を投入した。直ちに回転数35 r.p.a.で3分間棘り混ぜを打い、目標スランプ 2 1 点、目標空気型4.5%(目標空気量に達し ない場合は微量の空気連行剤 山宗化学㈱製「ヴ ィンソル」を使用した。)の流動化コンクリート を調製した。将られた棘り上り直後の流動化コン クリートをサンプリングし、そのスランプおよび

比较例 1

実施例1において共通合体(1)の代わりに市阪のナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン協合物をセメント分散剤として添加超0.4%(対セメント)で使用する他は、実施例1と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強に示す。

比较例 2

実施例1において共重合体(1)の代わりに市阪のリグニンスルホン酸ナトリウム塩をセメント分散剤として添加量 0、4%(対セメント)で使用する他は、実施例1と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気低、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

比较例3

実施例 1 において共組合体(1) の代わりに市販のポリアクリル酸ナトリウム (平均分子最 5000)

をセメント分版剤として添加品 0. 3% (対セメント)で使用する他は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、比較用の流動化コンクリートを調製し、そのスランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間を測定した。測定結果を第2表に示す。

第 2 裏

		~ •							,
	使用したセメント分散剤		放り上り直接		60分数		スランプ残存率	压耐热度	凝粘時間
		塚 加 型(X) (対セメント)	スランプ (ca)	空気皿 (X)	スランプ (ca)	空 気 凸 (X)	(X) (注1)	材积28日 (Kg/cm²)	。(時:分) 始 発/韓 枯。
尖/69 1	共四合体 (1)	0.25	21.2	4.0	16.5	4.2	78	370	6:26/8:31
<i>»</i> 2	n (2)	0.25	20.8	4.3	16.2	4.3	78	379	6:03/8:19
<i>"</i> 3	. " (3)	0.30	21.0	4.0	15.9	4.3	76	376	5:54/8:05
» 4	" (4)	0.20	21.1	4.8	17.9	4.5	85	371	6:12/8:22
" 5	" (5)	0.20	21.7	4.7	18.0	4.9	83	369	6:19/8:30
<i>"</i> 6	瓜合体 (6)	0.30	21.1	4.6	16.0	4.5	76	370	5:50/8:01
J上校的1	NSF (挂2)	0.40	21.1	4.1	10.5	3.7	50	373	5:49/8:03
比较例2	LS (註3)	0.40	21.5	6.4	12.2	5.1	57	342	7:32/9:37
比较闭る	PSA (注4)	0.30	21.6	1.0	13.0	4.1	60 ·	368	6:51/9:02

(注1) スランプ程序率(X) = <u>60分後スランプ</u> ×100 椒り上り**証**後スランプ

(柱2) NSF:ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩ホルマリン組合物

(注3) LS :リグニンスルホン酸ナトリウム塩

(注4) PSA: ポリアクリル酸ナトリウム (平均分子川5000)

第2表の結果から、木発明のセメント分散剤がほとんど硬化遅延性を示すことなく、優れたスランプロス防止性能を発揮することは明白である。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社代理人 山口 期 男